

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283716

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01J 1/304
 G23C 18/52
 G23C 28/00
 C25D 7/00
 C25D 15/02
 H01J 9/02
 H01J 29/04
 H01J 31/12

(21)Application number : 2000-098026

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 31.03.2000

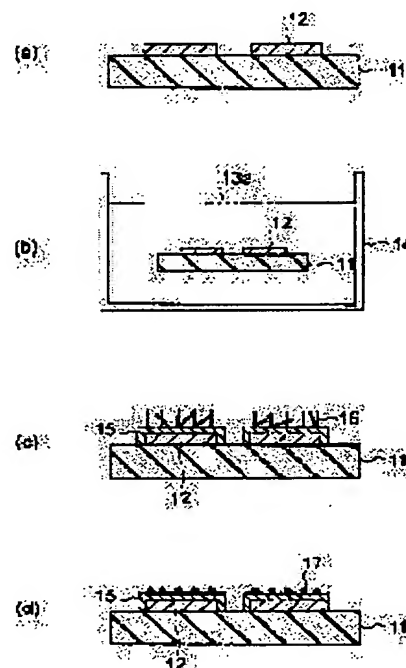
(72)Inventor : NAKAMOTO MASAYUKI

(54) ELECTRIC FIELD DISCHARGE TYPE COLD CATHODE, ITS METHOD FOR MANUFACTURING AND VACUUM MICRO EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of contributing to improving its reliability and quality for an electric field discharge type cold cathode using flaren or a carbon nano-tube as an emitter.

SOLUTION: The emitter is composed of a metal plated layer 15 formed on a support substrate 11 and an ejecting portion constructed with a flaren 17 or the carbon nano-tube 16 which is partly embedded in the metal plated layer 15.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-283716

(P 2 0 0 1 - 2 8 3 7 1 6 A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01J 1/304		C23C 18/52	A 4K022
C23C 18/52		28/00	A 4K024
28/00		C25D 7/00	J 4K044
C25D 7/00		15/02	F 5C031
15/02		H01J 9/02	B 5C036

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-98026 (P 2000-98026)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000. 3. 31)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 中本 正幸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

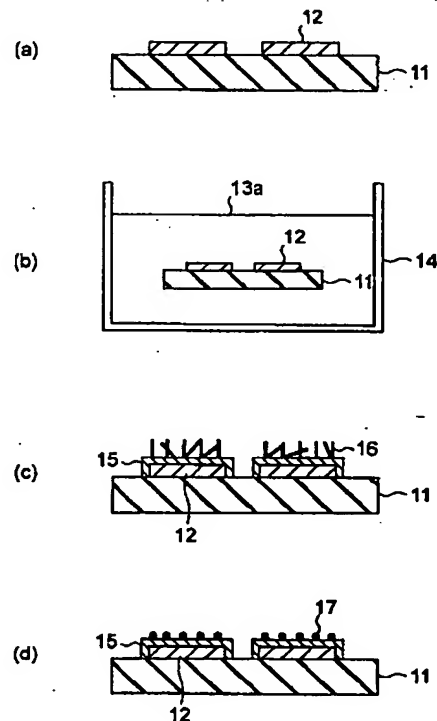
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界放出型冷陰極、その製造方法及び真空マイクロ装置

(57) 【要約】

【課題】 エミッタにフラーレン又はカーボンナノチューブを用いた電界放出型冷陰極において、その信頼性や性能の向上をはかる。

【解決手段】 支持基板11上に形成された金属メッキ層15と、金属メッキ層15中に一部分が埋設されたフラーレン17又はカーボンナノチューブ16によって構成された突出部とによってエミッタが形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによってエミッタが形成されていることを特徴とする電界放出型冷陰極。

【請求項2】前記突出部を構成するカーボンナノチューブの内部には、充填層が形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電界放出型冷陰極。

【請求項3】前記充填層は、前記金属メッキ層を形成する際のメッキ液中に含まれる物質を用いて形成されていることを特徴とする請求項2に記載の電界放出型冷陰極。

【請求項4】前記金属メッキ層には、該金属メッキ層の抵抗を増加させるための物質が添加されていることを特徴とする請求項1に記載の電界放出型冷陰極。

【請求項5】支持基板と、前記支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによって形成されたエミッタと、前記エミッタに対して間隔をおいて設けられ、前記エミッタの電位との電位差によって前記エミッタから電子を放出させる引き出し電極と、を備えたことを特徴とする真空マイクロ装置。

【請求項6】支持基板と、前記支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによって形成されたエミッタと、前記エミッタに対して間隔をおいて設けられた引き出し電極と、前記支持基板に対向する対向基板と、前記対向基板上に設けられ、前記エミッタの電位と前記引き出し電極の電位との電位差によって前記エミッタから放出された電子が到達することで発光する発光部と、を備えたことを特徴とする真空マイクロ装置。

【請求項7】フラーレン又はカーボンナノチューブが含まれたメッキ液を用いてメッキ処理を行うことにより、支持基板上に金属メッキ層を形成するとともに、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成される突出部を形成することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項8】フラーレン又はカーボンナノチューブが含まれたメッキ液を用いてメッキ処理を行うことにより、凹部が形成された第1の基板上に金属メッキ層を形成するとともに、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成される突出部を形成する工程と、前記金属メッキ層が形成された第1の基板と第2の基板

とを前記金属メッキ層を挟むようにして貼り合わせる工程と、

前記第1の基板を除去することにより、前記第2の基板上に設けられた前記金属メッキ層と前記突出部とによって構成されるエミッタを形成する工程と、

を有することを特徴とする電界放出型冷陰極の製造方法。

【請求項9】前記メッキ処理は、電気メッキ処理又は無電解メッキ処理であることを特徴とする請求項7又は8に記載の電界放出型冷陰極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界放出型冷陰極及びその製造方法、並びに電界放出型冷陰極を用いた真空マイクロ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電界放出型冷陰極として、フラーレン又はカーボンナノチューブをエミッタに用いたものが提案されている（例えば、特開平10-149760号公報）。フラーレン及びカーボンナノチューブは、先端曲率半径が小さいため、駆動電圧の低減、電界放出効率の向上が可能である。また、雰囲気依存性や残留ガスの影響も小さくいため、低真空度での動作も期待できる。

【0003】形成方法としては、フラーレン又はカーボンナノチューブを有機溶剤に分散させてセラミックフィルタを通した後で基板上に圧着する方法、基板上にフラーレン又はカーボンナノチューブを直接析出させる方法、フラーレン又はカーボンナノチューブを厚膜ペースト中に分散させて印刷し高温焼成（約500～800℃程度）する方法、等が提案されている。

【0004】しかしながら、フラーレン又はカーボンナノチューブを基板上に圧着或いは析出させる方法では、付着力が弱く、エミッタに加わる強電界によって容易に剥離してしまうという問題があった。また、フラーレン又はカーボンナノチューブを印刷によって形成する方法では、高温焼成等の原因によって性能が低下或いは劣化するという問題があった。

【0005】また、圧着法では、カーボンの耐薬品性が高くエッチングが困難であるために、カソードライン形成のためのパターニングが極めて困難であるという問題もあった。また、CVD法等による析出法では、遷移金属の触媒が必要な上、微粒子化されている必要があり、抵抗値が高くなってしまい、信号遅延等が生じやすいという問題もあった。また、印刷法では、膜の抵抗が高い上、厚い膜を形成することが困難であるため、低抵抗配線の形成が困難であり、やはり信号遅延等が生じやすいという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、フラーレン又はカーボンナノチューブを電界放出型冷陰極のエミ

ツタに用いたものが提案されているが、従来提案されている方法では信頼性や性能の点で必ずしも十分ではなかった。

【0007】本発明は上記従来の課題に対してなされたものであり、エミッタにフラーレン又はカーボンナノチューブを用いた電界放出型冷陰極において、その信頼性や性能の向上をはかることを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電界放出型冷陰極は、支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによってエミッタが形成されていることを特徴とする。

【0009】本発明によれば、金属メッキ層が支持基板に対して強固に固着されるとともに、フラーレン又はカーボンナノチューブの一部分が金属メッキ層中に埋設されているため、フラーレン又はカーボンナノチューブが金属メッキ層に強固に固着されている。すなわち、金属メッキ層に多数含まれるフラーレン又はカーボンナノチューブのうち、金属メッキ層の表面上に突出部（実質的に電子放出部として機能する）を有するフラーレン又はカーボンナノチューブは、突出部よりも下の部分が金属メッキ層中に埋設され、金属メッキ層に強固に固着されている。したがって、エミッタに加わる強電界にも十分に耐え得る付着強度が得られ、電界放出の安定性に優れた高性能の電界放出型冷陰極を得ることができる。

【0010】なお、メッキ処理によって得られた金属メッキ層（金属メッキ膜）は緻密であり、スパッタ法や印刷法によって得られた金属膜に比べて、導電率及び硬度の高いものが得られるという特徴がある。導電率に関しては、金属メッキ膜はバルク金属とほぼ同等（バルク金属の約99%以上）であり、スパッタ金属膜（約30～90%程度）、厚膜印刷金属膜（約10～20%）に比べて低抵抗のものが得られる。硬度に関しては、ビッカース硬度及びブリネル硬度で比較した場合、金属メッキ膜はバルク金属とほぼ同等（約90%以上）、場合によっては約10倍程度のこともあり、スパッタ金属膜や厚膜印刷金属膜に比べて極めて硬い金属膜が得られる。

【0011】また、メッキ処理によって得られた金属メッキ膜は、膜厚を厚くしても膜剥がれや膜質劣化が生じにくく、スパッタ金属膜の膜厚の限界（約1～2 μ m）よりもはるかに厚い膜を形成することができるという特徴がある。

【0012】さらに、メッキ処理によって得られた金属メッキ膜は、被メッキ表面が凹凸を有している場合にも、ほぼ均一な厚さで形成することができるという特徴がある。例えばカソードライン表面に形成された金属メッキ膜は、カソードラインの上面と側面の膜厚をほぼ同等にすることができる。

【0013】また、メッキ処理によって得られた金属メッキ膜は、メッキ処理が低温で行われることから、性能の低下や劣化の少ないエミッタを得ることができる。また、導電性の高い膜が得られるとともに膜厚を厚くすることができることから、カソードラインを低抵抗化することができ、信号遅延等を抑制することができる。さらに、パターニングが容易であることから、カソードラインを容易に作成することができる。

【0014】また、メッキ処理による金属メッキ膜で凸状エミッタ構造を形成した場合には、凸状先端部に電界が集中することから電子放出点が定まり易く、またフラーレン等の潤滑効果により金型から容易に凸型の金属メッキ層を剥離することができ、金型を繰り返し多数回使用する際の摩擦や損傷を防止することができる。

【0015】前記電界放出型冷陰極において、前記突出部を構成するカーボンナノチューブの内部に充填層が形成されていてもよい。特に、この充填層は、上記金属メッキ層を形成する際のメッキ液中に含まれる物質を用いて形成されていることが好ましい。

【0016】このように、カーボンナノチューブの中空構造の内部に充填層（導電性充填層が好ましい）を形成することにより、充填層が芯材として機能するため、カーボンナノチューブの機械的強度を増大させることができる。特に、金属メッキ層を形成する際のメッキ液中に含まれる材料によって充填層を形成することにより、メッキ処理と充填処理とを並行して行うことができ、工程の簡略化をはかることができる。

【0017】前記電界放出型冷陰極において、前記金属メッキ層には、該金属メッキ層の抵抗を増加させるための物質（例えば、ボロン（B）、リン（P）或いはPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等）が添加されていてもよい。添加物質は、メッキ液内に単体或いは化合物の形で混合させる（分散させることが好ましい）ことにより、メッキ処理によって金属メッキ層を形成する際に、容易に金属メッキ層中に含有させることができる。

【0018】エミッタ先端の曲率半径や形状等に差異があると、電界強度分布が異なることから、通常は電界放出特性が不均一になる。上記のように、金属メッキ層中に添加物質を含有させて金属メッキ層の抵抗を増加させることにより、金属メッキ層によって電位降下が生じるため、エミッタ先端の曲率半径や形状等に差異があっても、いわゆる抵抗バラスト効果によってエミッタ先端の電界強度分布が均一化し、電界放出の安定性や不均一性を大幅に改善することができる。

【0019】また、本発明に係る真空マイクロ装置は、支持基板と、前記支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによって形成されたエミッタと、前記エミッタに対して間隔をおいて設けられ、前記エミッタの電位との電位

差によって前記エミッタから電子を放出させる引き出し電極と、を備えたことを特徴とする。

【0020】また、本発明に係る真空マイクロ装置は、支持基板と、前記支持基板上に形成された金属メッキ層と、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成された突出部とによって形成されたエミッタと、前記エミッタに対して間隔をおいて設けられた引き出し電極と、前記支持基板に対向する対向基板と、前記対向基板上に設けられ、前記エミッタの電位と前記引き出し電極の電位との電位差によって前記エミッタから放出された電子が到達することで発光する発光部と、を備えたことを特徴とする。

【0021】前記真空マイクロ装置において、前記引き出し電極はゲート電極又はアノード電極であることが好ましく、引き出し電極としてゲート電極及びアノード電極の双方を備えていてもよい。

【0022】また、本発明に係る電界放出型冷陰極の製造方法は、フラーレン又はカーボンナノチューブが含まれたメッキ液を用いてメッキ処理を行うことにより、支持基板上に金属メッキ層を形成するとともに、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成される突出部を形成することを特徴とする。

【0023】また、本発明に係る電界放出型冷陰極の製造方法は、フラーレン又はカーボンナノチューブが含まれたメッキ液を用いてメッキ処理を行うことにより、凹部が形成された第1の基板上に金属メッキ層を形成するとともに、この金属メッキ層中に一部分が埋設されたフラーレン又はカーボンナノチューブによって構成される突出部を形成する工程と、前記金属メッキ層が形成された第1の基板と第2の基板とを前記金属メッキ層を挟むようにして貼り合わせる工程と、前記第1の基板を除去することにより、前記第2の基板上に設けられた前記金属メッキ層と前記突出部とによって構成されるエミッタを形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0024】前記電界放出型冷陰極の製造方法において、前記メッキ処理は、電気メッキ処理又は無電解メッキ処理によって行うようにする。特に電気メッキ処理によって金属メッキ層を形成する場合には、電気力線に沿ってカーボンナノチューブを垂直方向に配向させ易くすることができる。したがって、垂直方向に配向しているカーボンナノチューブの割合を多くすることができるため、電界放出効率や電界放出の均一性を高めることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

【0026】（実施形態1）図1（a）～図1（d）は、本発明の第1の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図である。

【0027】まず、図1（a）に示すように、ガラス基板（支持基板）11上にカソードライン12を形成する。本実施形態では、大型の電界放出型ディスプレイにおける信号遅延を考慮し、カソードライン12となる金属膜として、導電性の高い膜が得られるNiメッキ膜を約2μmの厚さで形成した。

【0028】次に、蒸留水約1リットルに対して、硫酸ニッケルを約25g、次亜りん酸ナトリウムを約40g、酢酸ナトリウムを約10g、クエン酸ナトリウムを約10g、ほう酸を約30gの割合で溶かし、約PH5に調整したNi-B-P系の無電解メッキ液13aを用意し、このメッキ液中にフラーレンC₆₀又はカーボンナノチューブを約50g混合した。

【0029】フラーレン及びカーボンナノチューブは、両者とも炭素の同素体であり、基本的には同質のものである。特異形状の極長のフラーレンがカーボンナノチューブとなる。フラーレンの基本型は、炭素の6員環と5員環とで構成されたC₆₀であり、その直径は約0.7nmである。C₆₀は、正20面体における12個の5角錐になっている頂点を全て切落とすことによってできる切頭20面体（結果的に32面体）の頂点の全てに、sp²軌道混成の炭素原子を置いた構造を有している。

【0030】なお、フラーレンにはC₆₀以外にも、炭素数が60より多い高次フラーレン、例えば、C₇₀、C₇₆、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆、…、C₂₄₀、C₂₈₀、C₃₁₆等が、実質的に無限に存在するが、勿論それらを用いてもよい。また、フラーレンの内部は中空であるため、高次フラーレンの中に低次フラーレンが玉ねぎのように何層も詰まったオニオン型のフラーレンも存在するが、それらを用いてもよい。また、中空の内部に金属を取込んだ金属内包フラーレン、例えばLa@C₆₀、La@C₇₀、La@C₈₄、La@C₉₀、Y@C₈₄、Sc@C₈₄等を用いてもよい。さらに、フラーレンの骨格部分にN、B、Si等の炭素以外の元素を組込んだヘテロフラーレンを用いてもよい。これらのフラーレンは、グラファイトに対してレーザー照射、アーク放電或いは抵抗加熱等を施すことによって炭素を気化させ、気化した炭素をヘリウムガス中に通しながら冷却、反応及び凝集させ、これを収集部材で収集することによって得られる。

【0031】次に、上述したようにして調整されたメッキ溶液13aをメッキ槽14内で攪拌した後、図1（b）に示すように、メッキ溶液13aの温度を約80℃に保った状態で、カソードライン12が形成されたガラス基板11を浸漬し、無電解メッキを行った。

【0032】このようにしてメッキ溶液13a中にガラス基板を約3分間浸漬したところ、図1（c）（カーボンナノチューブの場合）或いは図1（d）（フラーレンの場合）に示すように、フラーレン又はカーボンナノチューブが沈降してカソードライン12と接触し、フラー

レン17又はカーボンナノチューブ16を含むNi-B-P系無電解抵抗メッキ層(金属メッキ層15)が、約3 μ mの厚さでカソードライン12上に形成された。メッキ法を用いたことから、カソードライン12の上面及び側面ではほぼ等しい膜厚の金属メッキ層15が得られた。また、カソードライン12間のガラス基板11上では、金属メッキ層15の付着力が弱いので、金属メッキ層15がほとんど形成されないか、或いは形成されても超音波で簡単に剥離した。水洗、乾燥後、バターンニングされた電界放出型冷陰極を得ることができた。

【0033】図2(a)(カーボンナノチューブの場合)及び図2(b)(フラーレンの場合)は、上述した方法によって形成された、フラーレン17又はカーボンナノチューブ16を含む金属メッキ層15の要部の構造を模式的に示した図である。

【0034】図2(a)及び図2(b)に示すように、金属メッキ層15と一体となってカソードライン上に多数存在するフラーレン17又はカーボンナノチューブ16のうち、一部のフラーレン17又はカーボンナノチューブ16は金属メッキ層15の外側にまで突出している。このように金属メッキ層15の外側に突出した部分

が実質的に電子放出部として機能する。また、金属メッキ層15の外側に突出した部分を有するフラーレン17又はカーボンナノチューブ16の下部は金属メッキ層15内に埋設されているため、金属メッキ層15に強固に固着されており、十分な付着強度を得ることができる。

【0035】なお、図2(a)及び図2(b)において、金属メッキ層15の外側に突出したフラーレン17又はカーボンナノチューブ16の外周に沿って、金属メッキ層15が薄く形成されていてもよい。

【0036】以上のようにして作製した電界放出型冷陰極の電界放出特性を測定したところ、エミッタ先端に加わる約10⁷V/cm以上に及ぶと言われている強電界に対しては強固な付着力を持ち、剥離することはなく、安定な電界放出特性を得ることができた。

【0037】また、金属メッキ層中にボロンやリンといった不純物が添加されていることから、金属メッキ層がある程度の大きさの抵抗値を有している。そのため、いわゆる抵抗バラスト効果により、電流放出安定性が約2~30%向上し、また面内の均一電界放出性も改善でき

た。

【0038】また、回転蒸着法で作製したMoエミッタと比較して、先端部の曲率半径を大幅に低減することができた。具体的には、約70~300nmから約1~30nmに低減することができた。その結果、駆動電圧も、約100Vから約7Vへと大幅に低減することができた。また、真空度が約10⁻⁷torrから約10⁻¹torrに低下すると、回転蒸着法で作製したMoエミッタの場合には、放出電流値は約1/10以下に、電流変動は数百%以上増加したが、本実施形態の場合にはほと

んど変化しなかった。

【0039】このように、本実施形態では、フラーレン又はカーボンナノチューブをメッキ液中に分散させ、メッキ処理を行うことにより、フラーレン等が沈降してカソード表面に接触すると同時に金属メッキ層が生成される。したがって、金属メッキ層がカソードに強く固着されるとともに、フラーレン等が金属メッキ層に強く固着され、強電界にも耐え得る付着強度の高いエミッタが得られ、電界放出の安定性を向上させることができる。

10 【0040】また、本実施形態では、メッキ処理が約100℃以下の低温で行われるため、ダメージの少ないエミッタを作製することができる。

【0041】また、従来は、各エミッタ先端の曲率半径や形状等に差異があると、電界強度分布が異なることから、電界放出特性の不均一性が著しかった。本実施形態では、金属メッキ層に不純物を含有させ、Niメッキ層よりも抵抗値の高いNi-B-P系抵抗メッキ層を用いている。したがって、抵抗メッキ層によって電位降下が生じることとなり、各エミッタ先端の曲率半径や形状等に差異があっても、いわゆる抵抗バラスト効果によって実質的にエミッタ先端の電界強度が低下し、電界放出の安定性や不均一性が大幅に改善される。

20 【0042】また、カソードラインを予めガラス基板上に形成しておけば、金属メッキ層を選択的にカソードライン上に形成することが可能であり、工程の簡略化をはかることができる。

【0043】図3は、本実施形態の変更例について、その要部の構造を模式的に示した図である。

30 【0044】図3に示した例は、中空構造を有するカーボンナノチューブ16の内部に芯材となる充填層18を形成したものである。カーボンナノチューブ16は中空構造を有しているため、メッキ処理の際にメッキ液をカーボンナノチューブ16の内部に導入することができる。したがって、図3に示すように、メッキ液中に含まれている物質によってカーボンナノチューブ16の内部に充填層18を形成することができる。例えば、NiやCu等をメッキ液中に溶解させてカーボンナノチューブ16の内部に析出させるようにしてもよいし、充填層となる材料をメッキ液中に分散させておくようにしてもよい。

【0045】充填層18を構成する材料としては、Mo、Ta、W、Ni、Cr、Fe、Co、Cu、Si、LaB₆、AlN、GaN、カーボン、グラファイト、ダイヤモンド等の導電性の材料を用いることが好ましい。

【0046】カーボンナノチューブは通常アスペクト比が大きいため、カーボンナノチューブの長さが長くなると機械的強度が弱くなる。本例では、カーボンナノチューブ16の内部に芯材となる充填層18が充填されているため機械的強度を向上させることができ、製造過程に

おけるハンドリング性の向上、電界集中による破壊の防止といった効果を得ることができ、信頼性に優れたエミッタ構造を得ることができる。

【0047】なお、金属メッキ層を形成する前に予めカーボンナノチューブ内に充填層を形成しておく、或いは金属メッキ層を形成した後にカーボンナノチューブ内に充填層を形成することも可能である。金属メッキ層を形成する前に予めカーボンナノチューブ内に充填層を形成する場合には、予め充填材を溶融させておき、カーボンナノチューブに吸い込ませるようにしてもよい。また、CVD法などでカーボンナノチューブを形成する際に、触媒となる物質（例えば遷移金属等）をカーボンナノチューブ内に充填させるようにしてもよい。

【0048】なお、図3に示したような構造は、本実施形態のみならず、他の実施形態においても同様に適用可能である。

【0049】（実施形態2）図4（a）～図4（c）は、本発明の第2の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図である。

【0050】まず、図4（a）に示すように、ガラス基板（支持基板）11上にカソードライン12を形成する。本実施形態でも、第1の実施形態と同様に大型の電界放出型ディスプレイにおける信号遅延を考慮し、カソードライン12となる金属膜として、導電性の高い膜が得られるNiメッキ膜を約1μmの厚さで形成した。

【0051】次に、蒸留水約1リットルに対して、スルファミン酸ニッケルを約600g、塩化ニッケルを約5g、次亜りん酸ナトリウムを約30g、ホウ酸を約40g、サッカリンを約1gの割合で溶かし、約PH4に調整した電気メッキ液13bを用意し、このメッキ液中にカーボンナノチューブを約40g混合した。

【0052】上述したようにして調整されたメッキ溶液13bをメッキ槽14内で攪拌した後、図4（b）に示すように、メッキ溶液13bの温度を約50℃に保った状態で、カソードライン12が形成されたガラス基板11を浸漬し、電気メッキを行った。すなわち、電極19とガラス基板11上に形成されたカソードライン12との間に電流を流して電気メッキを行った。

【0053】その結果、図4（c）に示すように、カーボンナノチューブ16を含むNi-B-P系抵抗メッキ層（金属メッキ層15）が、約4μmの厚さでカソードライン12上に形成された。メッキ法を用いたことから、カソードライン12の上面及び側面ではほぼ等しい膜厚の金属メッキ層15が得られた。カソードライン12間のガラス基板11上では、金属メッキ層15の付着力が弱いため、金属メッキ層15がほとんど形成されなかった。

【0054】本実施形態においても、第1の実施形態と同様、図2（a）に示すように、金属メッキ層15の外側に突出した部分を有するカーボンナノチューブ16の

下部は金属メッキ層15内に埋設されているため、十分な付着強度を得ることができる。

【0055】第1の実施形態では、無電解メッキによって金属メッキ層15を形成したため、カーボンナノチューブ16は様々な方向に向いていたが、本実施形態では、電気メッキによって金属メッキ層15を形成するため、電気力線に沿ってカーボンナノチューブ16を垂直方向に配向させ易くできる。そのため、垂直方向に配向しているカーボンナノチューブ16の割合を多くすることができる。基板水平面に対して約70～110℃の角度で配向しているカーボンナノチューブ16の割合が、通常の条件では約50～100%であり、電気めっき条件等を調整することにより割合を変化させることができた。このように本実施形態では、垂直方向に配向しているカーボンナノチューブ16の割合を多くすることができるため、電界放出効率を高めることが可能である。

【0056】以上のようにして作製した電界放出型冷陰極の電界放出特性を測定したところ、エミッタ先端に加わる約10⁷ V/cm以上に及ぶと言われている強電界に対しても強固な付着力を持ち、剥離することはなく、安定な電界放出特性を得ることができた。

【0057】また、第1の実施形態と同様、金属メッキ層中にボロンやリンといった不純物が添加されているため、いわゆる抵抗バラスト効果により、電流放出安定性が約4～50%向上し、また面内の均一電界放出性も大幅に改善できた。

【0058】また、配向性が向上したためと推察されるが、非配向の場合と比較して、駆動電圧も約3%程度低減することができた。また、第1の実施形態の場合と同様、真空度の低下に対しても放出電流値及び電流変動はほとんど変化しなかった。

【0059】本実施形態においても第1の実施形態と同様の効果が得られる他、電気メッキ法で金属メッキ層を形成するために、カーボンナノチューブの垂直方向の配向性を高めることができ、電界放出効率及び電界放出の均一性を高めることが可能となる。

【0060】（実施形態3）図3（a）～（d）は、本発明の第3の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図である。

【0061】まず、底部が尖った凹部を有する金型基板を用意する。このような凹部を形成する方法としては、以下に示すようなSi単結晶基板の異方性エッチングを利用する方法がある。なお、Ni等の金属、樹脂或いはガラス等の他の材料を用いて、同様の凹部を有する金型を形成することも可能である。

【0062】図3（a）に示すように、（100）結晶面方位のp型のSi単結晶基板31上に、厚さ約0.1μmのシリコン酸化膜（SiO₂膜）をドライ熱酸化法によって形成し、さらにその上にレジスト膜をスピコート法によって塗布する。次に、例えば約1μm角の正

方形の開口部パターンが得られるよう、レジスト膜に対して露光及び現象を行なう。その後、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 混合溶液により、 SiO_2 膜のエッチングを行なう。レジスト膜を除去した後、約30wt%の KOH 水溶液を用いて異方性エッチングを行うことにより、深さ約0.7 μm の逆ピラミッド状の凹部が Si 単結晶基板31の表面に形成される。次に、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 混合溶液を用いて SiO_2 膜を一旦除去した後、凹部が形成された Si 単結晶基板31上に、シリコン酸化膜(SiO_2 膜)32を形成する。本例では、この SiO_2 膜32をウェット熱酸化法により約0.3 μm の厚さで形成した。

【0063】次に、図3(b)に示すように、第1の実施形態で示したような Ni-B-P 系の無電解メッキ液を用意し、この無電解メッキ液中にフラーレン C_{60} を約50g混合して攪拌した後、 Si 単結晶基板31を無電解メッキ液中に浸漬し、 SiO_2 膜32上にフラーレンが含有された Ni-B-P 系無電解抵抗メッキ層を厚さ約0.1~0.3 μm 程度形成した。続いて、第2の実施形態で示したような Ni-B-P 系の電気メッキ液を用意し、この電気メッキ液中にフラーレン C_{60} を約50g混合して攪拌した後、無電解メッキ層が形成された Si 単結晶基板31を電気メッキ液中に浸漬し、無電解メッキ層上にフラーレンが含有された Ni-B-P 系抵抗メッキ層を厚さ数 μm 程度形成した。このようにして、無電解メッキ層及び電気メッキ層の積層構造からなるフラーレン34を含む金属メッキ層33を形成した。

【0064】次に、図3(c)に示すように、支持基板としてガラス基板35を用意し、ガラス基板35と Si 単結晶基板31とを、金属メッキ層33を挟んで接着する。接着法としては、接着剤等を用いてもよいが、本例では静電接着法により接着した。

【0065】次に、図3(d)に示すように、シリコン酸化膜32が形成された Si 単結晶基板31を、溶解或いは剥離等の方法によって、金属メッキ層33が接着されたガラス基板35から分離する。このようにして、フラーレン34が固着された先鋭な金属メッキ層33からなるエミッタ部が形成され、量産性に富む電界放出型冷陰極が得られた。なお、金属メッキ層33がフラーレン34の表面を覆っている場合、エッチング液などで除去してもよいし、所望の特性が得られれば金属メッキ層33で覆ったままでもよい。

【0066】本実施形態においても第1、第2の実施形態と同様の効果が得られる他、凸状エミッタ構造を有しているため、凸状先端部に電界が集中する。そのため、電子放出点が定まり易く制御性が向上し、放出電流の面内均一性、放出電子ビームの形状の面内均一性等が向上する。また、フラーレンの潤滑効果により、金型から容易に凸型の金属メッキ層を剥離でき、金型を繰り返し多数回使用する際の摩耗や損傷を防止することができるという効果も得られる。

【0067】(実施形態4)図6(a)~図6(c)は、本発明の第4の実施形態に係る真空マイクロ装置の製造プロセスを模式的に示した図である。本真空マイクロ装置は、第1或いは第2の実施形態で示したようなメッキ法を用いた電界放出型冷陰極の製造方法を応用して作製される。

【0068】まず、図6(a)に示すように、ガラス基板(支持基板)51上にカソードライン52を形成する。続いて、ガラス基板51及びカソードライン52上に SiO_2 、 SiN 等からなる絶縁層53を形成し、さらにその上に W 等の導電材料からなるゲート電極層54を形成する。絶縁層53は、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、 CVD 法等によって形成することができる。

【0069】次に、図6(b)に示すように、リソグラフィ技術によってゲート電極層54及び絶縁層53をパターンニングし、ゲート電極及びゲート配線を形成する。このとき、絶縁層53及びゲート電極層54で包囲された凹部55内にカソードライン52が露出した状態となるようにする。

【0070】次に、図6(c)に示すように、第1或いは第2の実施形態で示したようなメッキ処理により、カソードライン52の表面にカーボンナノチューブ57を含む金属メッキ層56を形成する。このようにして、金属メッキ層56に固着されたカーボンナノチューブ57を電子放出部として用いた真空マイクロ装置が作製される。なお、カーボンナノチューブ57の代わりにフラーレンを含む金属メッキ層56を形成してもよいことは言うまでもない。

【0071】(実施形態5)図7は、本発明の第5の実施形態に係る真空マイクロ装置として、平板型画像表示装置の一例を模式的に示した図である。本平板型画像表示装置は、第4の実施形態(図6参照)で示したような真空マイクロ装置を応用して作製される。すなわち、第1或いは第2の実施形態で示したようなメッキ法を用いた電界放出型冷陰極の製造方法を応用して作製される。

【0072】本平板型画像表示装置は、ゲート電極層54からなる複数のゲートラインが紙面に平行な方向に配設され、複数のカソードライン52が紙面に垂直な方向に配設されている。また、各画素に対応して、複数のエミッタ58からなるエミッタ群がカソードライン52上に配設されている。

【0073】ガラス基板(支持基板)51と対向する位置にはガラス基板(対向基板)61が設けられ、両基板間には真空放電空間62が形成されている。両基板51及び61の間隔は、周辺のフレーム及びスペーサ63によって維持されている。また、ガラス基板61の対向面上には、アノード電極64及び蛍光体層65が設けられている。

【0074】本平板型画像表示装置は、ゲートライン及

びカソードラインを介して、各画素におけるゲート電極 5 4 及びエミッタ 5 8 間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び非点灯が選択される。各画素の選択は、いわゆるマトリクス駆動によって行われる。例えば、ゲートラインを線順次に選択して所定の電位を付与するのに同期して、カソードラインに選択信号である所定の電位を付与することにより、所望の画素が選択される。

【0075】ある一つのゲートラインとある一つのカソードラインとが選択され、それぞれに所定の電位が付与されたとき、当該ゲートラインとカソードラインとの交点にあるエミッタ群が動作する。エミッタ群から放出された電子は、アノード電極 6 4 に付与されている電位により、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層 6 5 に到達してこれを発光させる。

【0076】図 8 は、本実施形態に係る平板型画像表示装置の他の例を模式的に示した図である。本平板型画像表示装置も、第 4 の実施形態（図 6 参照）で示したような真空マイクロ装置を応用して作製される、すなわち、第 1 或いは第 2 の実施形態で示したようなメッキ法を用いた電界放出型冷陰極の製造方法を応用して作製されるが、本平板型画像表示装置はゲート電極を用いずに表示が行われる。

【0077】本平板型画像表示装置は、図 7 に示したゲート電極層 5 4 からなるゲートラインに代え、ガラス基板 6 1 上に形成された透明なアノード電極 6 4 を構成する複数のアノードラインが紙面に平行な方向に配設されている。

【0078】アノードライン及びカソードラインを介して各画素におけるアノード電極 6 4 及びエミッタ 5 8 間の電圧を任意に設定することにより、画素の点灯及び非点灯が選択される。ある一つのアノードラインとある一つのカソードラインとが選択され、それぞれに所定の電位が付与されたとき、当該アノードラインとカソードラインとの交点にあるエミッタ群が動作し、選択されたエミッタ群に対応した位置の蛍光体層 6 5 が発光する。

【0079】本実施形態では、第 1 或いは第 2 の実施形態で示したような方法を用いた例を説明したが、第 3 の実施形態で説明したような電界放出型冷陰極の製造方法を応用して平板型画像表示装置を作製することも可能である。

【0080】なお、以上説明した各実施形態では、金属メッキ層として Ni-B-P 系メッキ層を用いる例を示したが、B 及び P の代わりに PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を添加するようにしてもよく、この場合にも抵抗バラスト効果により、電流放出安定性等を向上させることができる。また、金属メッキ層として、Ni の代わりに Cr 或いは Cu 等を用いてもよい。また、金属メッキ層として Ni-B-P 系メッキ層を用いる場合には、金属メッキ層中の B 濃度を約 3~40%、P 濃度

を約 7~40% とすることが好ましく、金属メッキ層として PTFE を含有する Ni メッキ層を用いる場合には、金属メッキ層中の PTFE 濃度を約 0.1~30% とすることが好ましい。

【0081】また、金属メッキ層として、B、P 及び PTFE といった物質を添加せずに、Ni、Cr 或いは Cu といった金属のみからなる純金属メッキ層を用いるようにしてもよい。メッキ法によって得られた金属メッキ層の導電率はバルクの金属とほぼ同等（約 99% 以上）であり、カーボンナノチューブを印刷で形成した場合（バルクの約 10~20%）や、スパッタ法によって得られた金属膜（バルクの約 30~90%）に比べて大きい。したがって、大面積の平板型画像表示装置を作製する場合、配線抵抗の増大に伴う信号遅延によって画質が劣化する等の問題を防止することができる。

【0082】また、メッキ法によって得られた金属メッキ層では、例えば約 300 μm 以上の膜厚の厚いものも作製可能であり、配線抵抗の大幅な低減が可能であるが、スパッタ法によって作製された金属膜は膜厚を厚くすると、内部応力によって膜はがれが生じたり膜質が劣化するといった問題が生じるため、実質的な膜厚の限界は約 1~2 μm 程度以下であり、配線抵抗を低減することが困難である。厚膜印刷の場合には、通常 1 回の印刷で作製可能な膜厚は約 10~50 μm 程度が限界であり、数百 μm 以上の膜厚のものを作製する場合には、印刷のたびに焼成を行う必要があるため、カーボンナノチューブが劣化するという問題が生じる。

【0083】また、上記各実施形態において、フラーレン及びカーボンナノチューブの先端部の曲率半径は、約 100 nm 以下、好ましくは約 50 nm 以下、より好ましくは約 30 nm 以下、さらに好ましくは約 15 nm 以下になるようにする。

【0084】また、上記実施形態では、フラーレン又はカーボンナノチューブを含むメッキ液を用いて金属メッキ層を形成したが、フラーレン及びカーボンナノチューブの代わりに、炭素系電界電子放出材料（カーボン、グラファイト、ダイヤモンド）、金属材料微粒子（Mo、Ta、W、Ni、Cr、Au、Ag、Pd、Cu、Al、Sn、Pt、Ti、Fe）、半導体微粒子（Si）、仕事関数が 4 eV 以下の低仕事関数材料微粒子（LaB₆、ベータ W、SiC、Al₂O₃、ほう酸アルミニウム（9Al₂O₃・2B₂O₃）、チタン酸カリウム）或いは負の電子親和力（NEA）材料微粒子（ダイヤモンド、AlN、GaN、TiN、TiC、AlGaIN）を含むメッキ液を用いて金属メッキ層を形成することも可能である。

【0085】また、本発明に係る電界放出型冷陰極は、上述した用途の他、真空マイクロパワーデバイス、耐環境デバイス（宇宙用デバイス、原子力用デバイス、耐極限環境用デバイス（耐放射線用デバイス、耐高温デバイ

15

ス、対低温デバイス))、各種センサ等に用いることが可能である。

【0086】以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、フラーレン又はカーボンナノチューブを金属メッキ層に強固に固着することができるため、付着強度が増大し、電界放出の安定性や均一性に優れた高性能の電界放出型冷陰極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図。

【図2】図1に示した電界放出型冷陰極の要部の構造を模式的に示した図。

【図3】図1に示した電界放出型冷陰極の変更例についてその要部の構造を模式的に示した図。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図。

【図5】本発明の第3の実施形態に係る電界放出型冷陰極の製造プロセスを模式的に示した図。

【図6】本発明の第4の実施形態に係る真空マイクロ装置の製造プロセスを模式的に示した図。

16

【図7】本発明の第5の実施形態に係る平板型画像表示装置の一例を模式的に示した図。

【図8】本発明の第5の実施形態に係る平板型画像表示装置の他の例を模式的に示した図。

【符号の説明】

11、35、51、61…ガラス基板

12、52…カソードライン

13a、13b…メッキ液

14…メッキ槽

15、33、56…金属メッキ層

16、57…カーボンナノチューブ

17、34…フラーレン

18…充填層

19…電極

31…Si単結晶基板

32…シリコン酸化膜

53…絶縁層

54…ゲート電極層

55…凹部

58…エミッタ

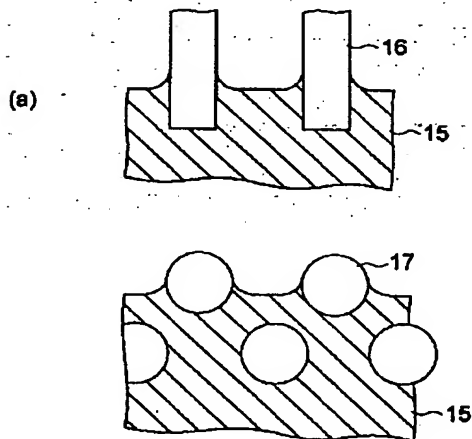
62…真空放電空間

63…スペーサ

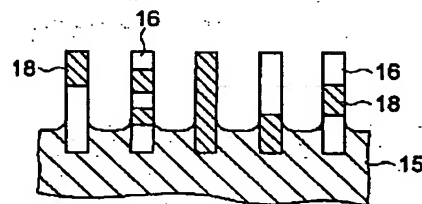
64…アノード電極

65…蛍光体層

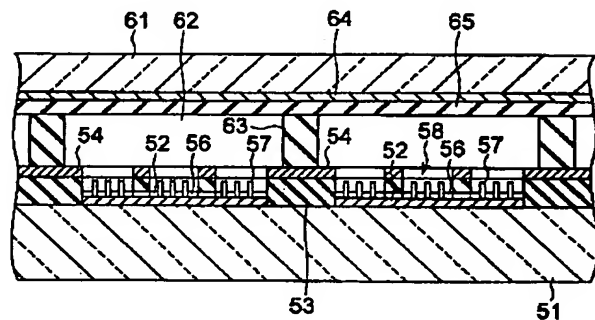
【図2】



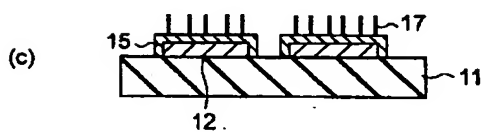
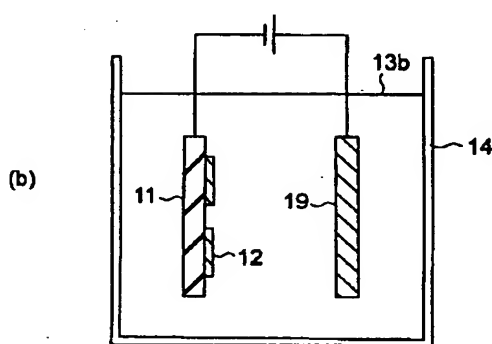
【図3】



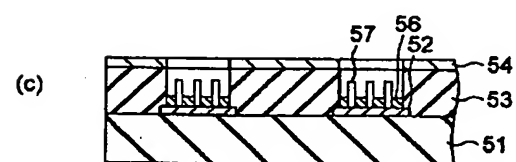
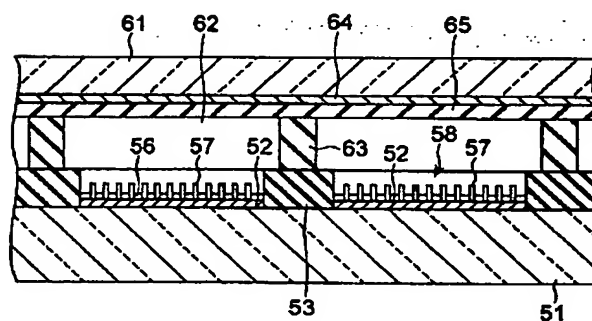
【図7】



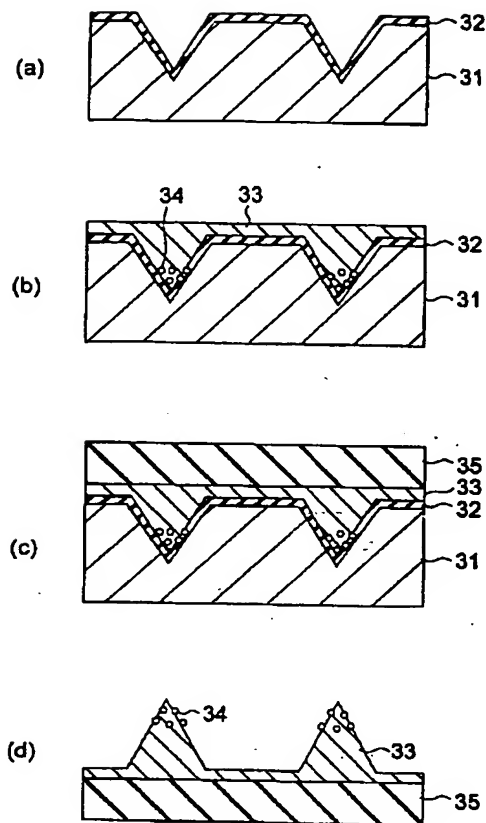
【図 4】



【图8】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01J 9/02

29/04

31/12

識別記号

F I

29/04

31/12

1/30

テーマコード (参考)

C

F

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA31 AA43 BA14 BA34
 CA19 DA01 DB02
 4K024 AA03 AB01 BA01 BB11 BC01
 CA04 CB12 DA08
 4K044 AA12 AB02 BA06 BB03 BB11
 BC14 CA15 CA53
 5C031 DD17 DD19
 5C036 EE01 EE02 EE14 EF01 EF06
 EF09 EG12 EH06 EH08 EH11
 EH26